



TITLE:

原子のf状態(II 4f,5f電子に対する原子状態とバンドに対する計算の現状と問題点「4f,5fの局在性と非局在性,相関効果など」,価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告)

AUTHOR(S):

竹ヶ原, 克彦; 糟谷, 忠雄

CITATION:

竹ヶ原, 克彦 ...[et al]. 原子のf状態(II 4f,5f電子に対する原子状態とバンドに対する計算の現状と問題点「4f,5fの局在性と非局在性,相関効果など」,価数揺動状態をめぐる理論の現状,科研費研究会報告). 物性研究 1983, 40(2): 7-9

ISSUE DATE:

1983-05-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90938>

RIGHT:

原子のf状態

東北大理 竹原克彦 糟谷忠雄

§1. 希土類元素の4f状態

基底状態での希土類原子、イオンの外殻電子配置を表1に示す。4f, 5d, 6s状態のエネルギー差が極めて小さいことから、これらの電子配置には従来不確定な部分があった。表1は光学的測定により確定されたものである。¹⁾特徴は、a) 希土類原子で5d状態が占有されているのはCe, Gd, Luのみである。b) イオン状態での配置より、5dと6s状態を比較すると軽い方では5d状態が、重い方では6s状態が安定である。c) Ceでの配置が他の希土類と比べて特異である。次に希土類金属の金属半径を図1に示した。Eu, Ybを除いてCeからLuに変化するにつれて金属半径が減少するのはランタノイド収縮として知られている(同様のことはイオン半径でも起る)。これは4f電子数が増えるにしたがって、原子核の電荷が内殻電子により十分に遮蔽されず、外殻電子に対する原子核の有効電荷がわずかながら大きくなり、それにもともない5s, 5p, 4fを含む外殻電子の波動関数が縮むためである。逆に言えば、Ceでの4f電子に対する有効ポテンシャルが一番弱く、

表1. Iは中性原子, II, III, IVはそれぞれ+1, +2, +3価のイオン状態。

Outer electron configurations of atoms and ions in their ground states.

	I	II	III	IV
55 Cs	6s ¹			
56 Ba	6s ²	6s ¹		
57 La	5d ¹ 6s ²	5d ²	5d ¹	
58 Ce	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹ 5d ²	4f ²	4f ¹
59 Pr	4f ³ 6s ²	4f ³ 6s ¹	4f ³	4f ²
60 Nd	4f ⁴ 6s ²	4f ⁴ 6s ¹	4f ⁴	4f ³
61 Pm	4f ⁵ 6s ²	4f ⁵ 6s ¹	4f ⁵	4f ⁴
62 Sm	4f ⁶ 6s ²	4f ⁶ 6s ¹	4f ⁶	4f ⁵
63 Eu	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 6s ¹	4f ⁷	4f ⁶
64 Gd	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ¹	4f ⁷ 5d ¹	4f ⁷
65 Tb	4f ⁹ 6s ²	4f ⁹ 6s ¹	4f ⁹	4f ⁸
66 Dy	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ¹	4f ¹⁰	4f ⁹
67 Ho	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹¹ 6s ¹	4f ¹¹	4f ¹⁰
68 Er	4f ¹² 6s ²	4f ¹² 6s ¹	4f ¹²	4f ¹¹
69 Tm	4f ¹³ 6s ²	4f ¹³ 6s ¹	4f ¹³	4f ¹²
70 Yb	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴	4f ¹³
71 Lu	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ¹	4f ¹⁴

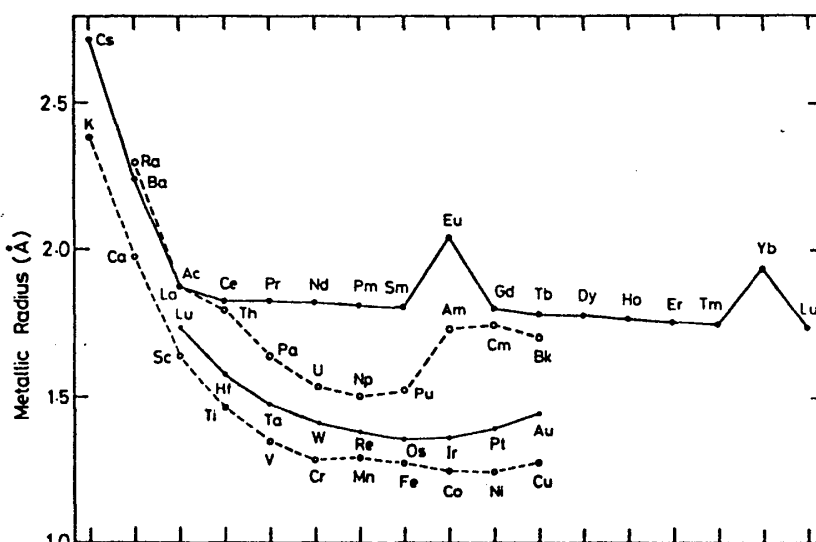


図1. 3d, 5d遷移金属, 希土類金属及びアクチノイド金属の金属半径。データは文献2)による。

従って4f波動関数が一番振がっている。最近希土類化合物での価数振動状態との関連から4f状態の不安定性(特にCe化合物での4f状態)が議論され始めて来ている。³⁾

従来4f状態は閉殻状態5s²5p⁶の内側にあり外部からの振動を受けにくく、したがって極めて安定な状態であると考えられていた。しかし、1941年にM.G. Mayer⁴⁾によりLa近傍で4f電子状態は不安定で5d, 6s状態よりも外側の振がった軌道状態に転移できることが指摘されている。f状態に働く有効ポテンシャルは、遠心力項も含めて(原子単位系で)、

$$V_{4f} = -\frac{2Z_{\text{eff}}(r)}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad l=3$$

と書け、水素原子類似では

$$V_{4f}^H = -\frac{2Z^*}{r} + \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad Z^* = Z - N + 1$$

となる。但し、Zは原子番号で、Nは占有電子数。よって中性原子の場合はZ^{*} = 1となる。7-ロンカと遠心力との打消により、V_{4f}^Hの零点は

$$r_0 = \frac{l(l+1)}{2Z^*}$$

に存在し、V_{4f}^Hポテンシャルの極小は2r₀の所に存在する(図2参照)。しかしr₀より内側では閉殻、特に5s, 5pの効果を利用して来てZ_{eff}は急激に増大して、V_{4f}は深い極小

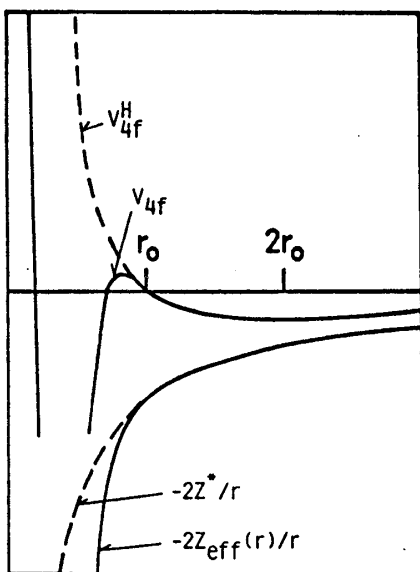


図2. f状態に対する有効ポテンシャル(概略図)。

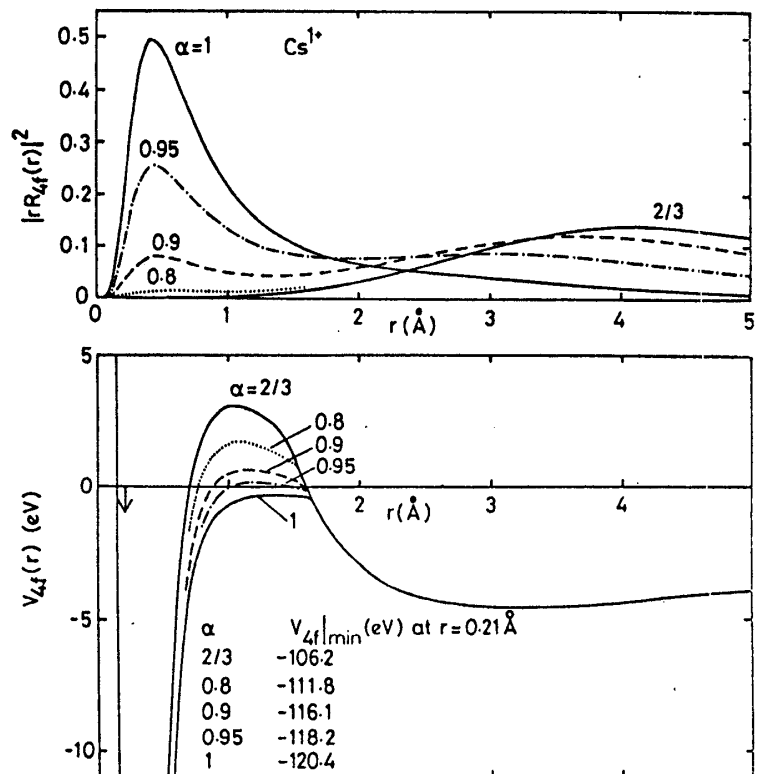


図3. Cs¹⁺ の非占有4f状態及び有効ポテンシャル。

をもつ。即ち V_{4f} は二つの谷を持ち、重い希土類では内側の谷が深いので、 $4f$ 電子は内側の縮んだ状態となる。しかし $4f$ 電子数の減少と共に V_{4f} の内側の谷は浅くなり、La, Ba近傍で $4f$ 状態は不連続的に外側の V_{4f} の谷の近辺に転移する。⁵⁾ この様子を図3に示した。ここではスレーターの交換度数 α を1から $2/3$ に変化させて、 V_{4f} を変化させているが、 α のごく狭い値の範囲で $4f$ 状態の転移が生じている。またCe原子の励起電子配置で自己無撞着な計算を行うと、振動解が現われて収束しなくなる。

実験的にはBa, Laでの $4d \rightarrow 4f$ 光吸収の遷移強度の異常と関連づけられており、詳細な理論計算ではこの $4f$ 状態の不安定性によるとの解析がある。⁶⁾ 次にCe以降の原子では $4f$ 電子は縮んだ状態が安定である。しかし結晶中では回りからの振動により広がった $4f$ 状態が安定化する可能性があり、Ce化合物で生じる異常現象の或物及びPr金属等での高圧下での振舞等が、この $4f$ 状態の不安定性と関連があると考えられるが、いずれも確証がない。

尚、希土類原子の波動関数の計算に関する問題点については、文献7)を参照されたい。

§2. アク4ノイドの5f状態

アク4ノイドの5f状態でも希土類の4f状態と同様のことが生じると考えられるが、実験データが少ないため確定的なことはわからない。しかしアク4ノイドの5f状態は希土類の4f状態と比較して、a)節が1つ存在する。b)相対論的效果が利き、内殻s電子がより局在し、5f電子に対する有効ポテンシャルの内側の谷を浅くする。これらの結果、縮んだ5f状態も6s, 6p内殻電子の方向に押し広げる。実際にTh原子の基底状態は $6d^2 7s^2$ 配置で5f電子が存在しないことから、5f状態の不安定性はこの近傍で生ずると考えられる。次に図1のアク4ノイド金属での金属半径変化より、また凝集エネルギーの解析⁸⁾より、PaからPuまででは5f電子が結合に寄与していることがわかる。このことは、上に述べた様に、押し広げられた5f状態の裾がさらに外側のポテンシャルの谷に引っぱられてかなり外側まで伸びているためである。⁹⁾ 一方Am以降では4f状態と同じく縮んだ5f状態が安定であることがわかる。この様に5f状態では3種類に分類できる。

引用文献

- 1) W.C.Martin, R.Zalubas and L.Hagan; Atomic Energy Levels - The Rare-Earth Elements, Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (U.S.) 60 (1978)
- 2) W.H.Zachariasen; J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 3487 (1973)
- 3) K.R.Bauchspies, W.Boksch, E.Holland-Moritz, H.Launois, R.Pott and D.Wohlleben; in Valence Fluctuations in Solids, eds. L.M.Falicov, W.Hanke and M.P.Maple (North-Holland, 1981) p.417
- 4) M.G.Mayer; Phys. Rev. 60, 184 (1941)
- 5) R.D.Cowan; Nuclear Instruments and Methods 110, 173 (1973)
- 6) D.C.Griffin, K.L.Andrew and R.D.Cowan; Phys. Rev. 177, 62 (1969)
- 7) G.Wendin and A.F.Starace; J. Phys. B 11, 4119 (1978)
- 8) L.A.Cole and B.N.Harmon; J. Appl. Phys. 52, 2149 (1981)
- 9) B.Johansson and A.Rosengren; Phys. Rev. B11, 1367 (1975)
- 9) 竹下 原克典, 柳瀬章, 穂谷忠雄; 昨年度研究会(金坂)報告書, 物性研究 37, no.5, p.150 (1982)